

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

2002-346386

(43) Date of publication of application : 03.12.2002

(51) Int.Cl.

B01J 23/58  
 B01D 39/14  
 B01D 39/20  
 B01D 53/94  
 B01J 35/06  
 B01J 37/02  
 F01N 3/02

(21) Application number : 2001-160328

(71) Applicant : IBIDEN CO LTD

(22) Date of filing : 29.05.2001

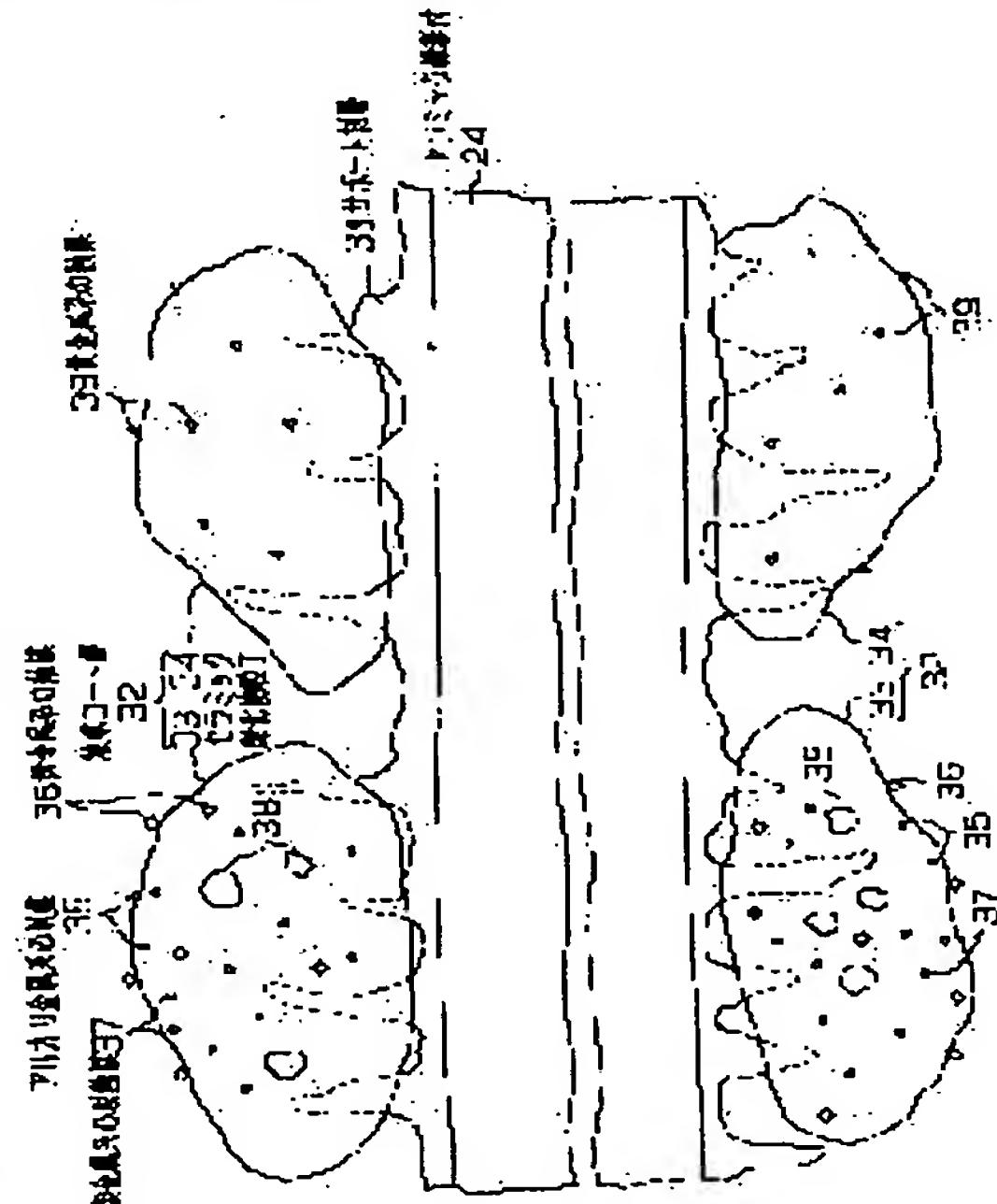
(72) Inventor : TAOKA NORIYUKI  
ONO KAZUSHIGE

## (54) CATALYST SUPPORTED FILTER FOR CLEANING EXHAUST GAS

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a catalyst supported filter for cleaning exhaust gas constituted by firmly fixing a catalyst coating layer to the surface of a ceramic fiber material in a dispersed state.

**SOLUTION:** The surface of the ceramic fiber material 24 constituting a catalyst carrier 23 is coated with a support material layer 31. Alumina particles 33 having an alkali metal catalyst (lithium) 35, a noble metal catalyst (platinum) 36 and titania particles 38 dispersed therein are fixed to the needle-like parts of the support material layer 31. Further, zirconia particles 34 having a noble metal catalyst (rhodium) 39 dispersed therein are fixed to the needle-like parts of the support material layer 31.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] In the catalyst support filter for exhaust gas purification from which the hydrocarbon, the carbon monoxide, and nitrogen oxides which are equipped with the catalyst support which consists of ceramic fiber material, and are contained in an internal combustion engine's exhaust gas are removed. The support material layer which is covered by the front face of the ceramic fiber material which constitutes said catalyst support, and consists of needle crystal of a ceramic oxide, The catalyst support filter for exhaust gas purification characterized by having the catalyst coat layer which consists of a particle of the ceramic oxide which supports the catalyst of an alkali-metal system or an alkaline-earth-metal system, and the catalyst of a noble-metals system, and is supported by said support material layer.

[Claim 2] The ceramic oxide which constitutes said catalyst coat layer is a catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 1 characterized by including at least one chosen from an alumina, a zirconia, a titania, and a silica.

[Claim 3] The ceramic oxide which constitutes said support material layer is a catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 1 or 2 characterized by including at least one chosen from an alumina, a zirconia, a titania, and a silica.

[Claim 4] The ceramic oxide which constitutes the ceramic oxide which constitutes said support material layer, and said catalyst coat layer is a catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 3 characterized by being the same ingredient.

[Claim 5] The catalyst support filter for exhaust gas purification given in any 1 term of claims 1-4 characterized by the co-catalyst of a rare earth metal system being supported by the particle of the ceramic oxide of a catalyst coat layer.

[Claim 6] Said co-catalyst is a catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 5 characterized by including at least one simple substance or compound chosen from a cerium and a lanthanum.

[Claim 7] The ingredient of said catalyst support is a catalyst support filter for exhaust gas purification given in any 1 term of claims 1-6 characterized by being either silicon carbide, an alumina, silicon nitride, cordierite, a mullite, sialon, a silica and a phosphoric-acid zirconium.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst support filter for exhaust gas purification from which the hydrocarbon, the carbon monoxide, and nitrogen oxides which are contained in exhaust gas are removed.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] The number of an automobile is increasing by leaps and bounds, and the increment of it also with the rapid amount of the exhaust gas taken out by the internal combustion engine of an automobile in proportion to it is being enhanced. Since the various matter contained in the exhaust gas which especially a diesel power plant takes out becomes the cause which causes contamination, in current, it is having effect serious for a world environment. Moreover, the research result that particulates, such as soot contained in exhaust gas, become the cause which sometimes causes reduction of an allergy failure or a sperm count is also reported by recently. That is, it is considered to be a urgent technical problem for human beings to take the cure which removes the particulate in exhaust gas.

[0003] The exhaust gas purification filter equipped with the catalyst support which consists of ceramic fiber material as the basis of such a situation, for example, a catalyst support filter for exhaust gas purification which purifies the exhaust gas of a diesel power plant, is proposed. The purification filter is held in casing prepared in the middle of the exhaust pipe which lets the exhaust gas discharged by the internal combustion engine pass. And the particulate contained in the exhaust gas is removed by making a purification filter pass the exhaust gas discharged by the internal combustion engine.

[0004] It considers removing conventionally harmful matter, such as a hydrocarbon (HC) contained in exhaust gas, a carbon monoxide (CO), and nitrogen oxides (NOx), as this kind of a purification filter. It forms a catalyst coat layer in the front face of catalyst support which consists of ceramic fiber material, and supports the catalyst which becomes this catalyst coat layer from noble metals, alkali metal, etc., such as Pt, Pd, and Rh. It dries and calcinates, after sinking catalyst support into the slurry containing alumina powder as an approach of forming a catalyst coat layer on the surface of catalyst support. In case exhaust gas passes in such a purification filter, then a purification filter, oxidation removal of the carbon monoxide and hydrocarbon which are contained there, and reduction removal of nitrogen oxides can be performed efficiently.

#### [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the front face of the ceramic fiber material which constitutes catalyst support is smooth. Therefore, even if it sinks a slurry into catalyst support, a catalyst coat layer is unevenly distributed in the specific part of ceramic fiber material due to surface tension. Consequently, it is no longer supported with the condition of having distributed to catalyst support by homogeneity, and the effectiveness as a catalyst falls.

[0006] Moreover, when a catalyst coat layer is formed from an alumina, the fault peculiar to an alumina shown below arises. That is, the sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) contained in exhaust gas oxidizes according to a metal catalyst in a hyperoxia ambient atmosphere, and turns into a sulfur trioxide (SO<sub>3</sub>). And if that sulfur trioxide reacts with the steam contained in exhaust gas, it becomes a sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and this sulfuric acid adheres to an alumina, it will become the cause that the

endurance of a catalyst coat layer falls. Therefore, the front face of ceramic fiber material is made to support the catalyst coat layer which consists of an alumina as thinly as possible, and to carry out that it is easy to make it secede from a sulfuric acid is desired.

[0007] This invention is made paying attention to the trouble which exists in such a Prior art. The purpose is in offering the catalyst support filter for exhaust gas purification which can fix a catalyst coat layer to the front face of ceramic fiber material dispersedly powerfully.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, in invention according to claim 1 In the catalyst support filter for exhaust gas purification from which the hydrocarbon, the carbon monoxide, and nitrogen oxides which are equipped with the catalyst support which consists of ceramic fiber material, and are contained in engine exhaust gas are removed The support material layer which is covered by the front face of the ceramic fiber material which constitutes said catalyst support, and consists of needle crystal of a ceramic oxide, It consists of a particle of the ceramic oxide which supports the catalyst of an alkali-metal system or an alkaline-earth-metal system, and the catalyst of a noble-metals system, and let it be a summary to have the catalyst coat layer supported by said support material layer.

[0009] In invention according to claim 2, the ceramic oxide which constitutes said catalyst coat layer makes it a summary to include at least one chosen from an alumina, a zirconia, a titania, and a silica in the catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 1.

[0010] In invention according to claim 3, the ceramic oxide which constitutes said support material layer makes it a summary to include at least one chosen from an alumina, a zirconia, a titania, and a silica in the catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 1 or 2.

[0011] The ceramic oxide which constitutes the ceramic oxide which constitutes said support material layer, and said catalyst coat layer from invention according to claim 4 in the catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 3 makes it a summary to be the same ingredient.

[0012] Let it be a summary to support the co-catalyst of a rare earth metal system in invention according to claim 5 at the particle of the ceramic oxide of a catalyst coat layer in the catalyst support filter for exhaust gas purification given in any 1 term of claims 1-4.

[0013] In invention according to claim 6, said co-catalyst makes it a summary to include at least one simple substance or compound chosen from a cerium and a lanthanum in the catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 5.

[0014] In invention according to claim 7, the ingredient of said catalyst support makes it a summary to be either silicon carbide, an alumina, silicon nitride, cordierite, a mullite, sialon, a silica and a phosphoric-acid zirconium in the catalyst support filter for exhaust gas purification given in any 1 term of claims 1-6.

[0015] Hereafter, "an operation" of this invention is explained. According to invention according to claim 1, the support material layer which becomes the front face of catalyst support which consists of ceramic fiber material from the needle crystal of a ceramic oxide is covered. The catalyst coat layer which turns into the support material layer from the ceramic oxide particle which has a catalyst is supported. Therefore, a needlelike support material layer is resisting and a catalyst coat layer stops easily being able to secede from the front face of a support material layer. Moreover, since the support material layer is covered by homogeneity to the front face of ceramic fiber material, it can make the whole catalyst support distribute and support the ceramic oxide particle which constitutes a catalyst coat layer. Furthermore, since the specific surface area of ceramic fiber material becomes large, it becomes possible to make many ceramic oxide particles support.

[0016] According to invention according to claim 2, the ceramic oxide which constitutes a catalyst coat layer contains at least one chosen from an alumina, a zirconia, a titania, and a silica. Therefore, since these ceramic oxides have a high specific surface area, they are suitable as what supports a catalyst. When a titania is chosen especially, it becomes possible to promote that the sulfur component which bars the activity of a catalyst secedes from catalyst support. For example, since many sulfur components are contained in the fuel when using the catalyst support filter for exhaust gas purification for what purifies the exhaust gas of a diesel power plant, it can be said that it is effective to use these oxides for catalyst support.

[0017] According to invention according to claim 3, the ceramic oxide which constitutes said support material layer contains at least one chosen from an alumina, a zirconia, a titania, and a silica. Therefore, these ceramic oxides have a high specific surface area, and are suitable as what supports a catalyst coat layer. When a titania is chosen especially, it becomes possible to promote that the sulfur component which bars the activity of a catalyst secedes from catalyst support. For example, since many sulfur components are contained in the fuel when using the catalyst support filter for exhaust gas purification for what purifies the exhaust gas of a diesel power plant, it can be said that it is effective to use these oxides for catalyst support.

[0018] According to invention according to claim 4, the ceramic oxide which constitutes the ceramic oxide which constitutes a support material layer, and said catalyst coat layer is the same ingredient. Therefore, compared with the case where it uses combining an ingredient of a different kind, both compatibility becomes high, and it becomes possible to make a catalyst coat layer adhere to a support material layer powerfully. Therefore, when the catalyst support filter for exhaust gas purification is washed, for example, a catalyst coat layer stops being able to secede from a support material layer easily.

[0019] According to invention according to claim 5, the co-catalyst of a rare earth metal system is supported by the particle of the ceramic oxide of a catalyst coat layer. Therefore, compared with the case where only said catalyst is used independently, supply of the oxygen to the inside of exhaust gas can be made active by the oxygen density accommodation in exhaust gas. For example, in using the catalyst support filter for exhaust gas purification for what purifies the exhaust gas of a diesel power plant, the combustion removal effectiveness of a diesel particulate improves.

[0020] According to invention according to claim 6, the co-catalyst contains at least one simple substance or compound chosen from a cerium and a lanthanum. Therefore, the endurance of a catalyst can be improved.

[0021] According to invention according to claim 7, since it is either silicon carbide, an alumina, silicon nitride, cordierite, a mullite, sialon, a silica and a phosphoric-acid zirconium, the ingredient of catalyst support can be used as the catalyst support filter for exhaust gas purification excellent in thermal resistance and thermal conductivity.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, 1 operation gestalt which materialized the catalyst support filter for exhaust gas purification of this invention to the exhaust gas purge for diesel power plants is explained to a detail based on a drawing.

[0023] As shown in drawing 1, the 1st exhaust pipe 13 and the 2nd exhaust pipe 14 are arranged in the downstream of the exhaust manifold 12 prepared in the diesel power plant 11 as an internal combustion engine. The exhaust gas purge 15 is formed between the 1st exhaust pipe 13 and the 2nd exhaust pipe 14. This exhaust gas purge 15 is equipped with the tubed casing 16. The upstream edge of casing 16 is connected with the downstream edge of the 1st exhaust pipe 13, and the downstream edge of casing 16 is connected with the upstream edge of the 2nd exhaust pipe 14. It can also be grasped that casing 16 is arranged in the way of exhaust pipes 13 and 14. Consequently, the contrant region of the 1st exhaust pipe 13, casing 16, and the 2nd exhaust pipe 14 is mutually open for free passage, and exhaust gas flows the inside of it.

[0024] The heat insulator 17 which prevents that heat radiates heat is arranged outside by the inner skin of casing 16. The exhaust gas purification filter 18 which is a catalyst support filter for exhaust gas purification is supported by the heat insulator 17 through fixing metal 19. Since the purification filter 18 is what removes a diesel particulate, generally it is called a diesel particulate filter (DPF).

[0025] The purification filter 18 is formed in the shape of a cylinder, and the path is small rather than the path of a heat insulator 17. From that, the exhaust gas installation path 20 is formed between the peripheral face of the purification filter 18, and the inner skin of a heat insulator 16. Shields 21 and 22 are formed in the both ends of the purification filter 18. While upstream opening 18a of the purification filter 18 is closed by the upstream shield 21, upstream inlet-port 20a of the exhaust gas installation path 20 is opened wide. On the other hand, while downstream opening 18b of the purification filter 18 is opened wide, downstream outlet 20b of the exhaust gas installation path 20 is closed by the downstream shield 22.

[0026] Therefore, the exhaust gas which flowed in from the upstream inlet-port 20a side of the

exhaust gas installation path 20 passes the purification filter 18, and flows to the inside. In case exhaust gas passes through the purification filter 18, the trap of the diesel particulate contained in exhaust gas is carried out. And only the purified exhaust gas is discharged from downstream outlet 18b of the purification filter 18.

[0027] The purification filter 18 is equipped with the catalyst support 23 manufactured by carrying out the laminating of the ceramic fiber material 24 to the shape of felt at random. The thickness of catalyst support 23 is set as the range of 3-5mm. It is also possible to change the thickness of catalyst support 23 into any value within the limits of 2-15mm besides this range.

[0028] As the ingredient of catalyst support 23, i.e., an ingredient of the ceramic fiber material 24, there is silicon carbide fiber material or a SiC-Ti-O system fiber material (Si-C-O, Si-Ti-C-O). The path of the ceramic fiber material 24 is set as 5-15 micrometers, and die length is set as the range of 30-150mm. In addition, as an ingredient of catalyst support 23, an alumina, silicon nitride, cordierite, a mullite, sialon, a silica, and a phosphoric-acid zirconium can be chosen in addition to silicon carbide.

[0029] As shown in drawing 2, the support material layer 31 which consists of needle crystal is covered by the front face of the ceramic fiber material 24 which constitutes catalyst support 23. This support material layer 31 is a thin film which consists of an alumina (aluminum 2O3) as a ceramic oxide. If it has way of speaking needlelike [ the configuration of the support material layer 31 ], and another, the hair transplantation structure which bristled with the shape of fibril is presented. So, in order that the mutual point of contact of the adjoining alumina fibril may decrease, thermal resistance improves remarkably.

[0030] Generally, an alumina has a high specific surface area and the reason for having used the support material layer 31 as the thin film of an alumina is that it is suitable as catalyst support film. In connection with current and it which are expected especially development of the heat-resistant high purification filter 18, higher thermal resistance is demanded also about the support material layer 31.

[0031] And the support material layer 31 is thinly covered by the front face of each ceramic fiber material 24 according to the individual, and, moreover, the support material layer 31 is in the condition of having stuck firmly with each ceramic fiber material 24. Therefore, in washing the purification filter 18, it becomes what was excellent in washability as the support material layer 31 did not exfoliate from catalyst support 23. In addition, the area to which exhaust gas contacts a catalyst becomes large. Therefore, CO in exhaust gas and oxidation of HC can be promoted.

[0032] In addition, catalyst support 23 may be changed into at least one ceramic oxide chosen from a zirconia (zirconium dioxide: ZrO<sub>2</sub>), a titania (titanium oxide: TiO<sub>2</sub>), and a silica (oxidation silicon: SiO<sub>2</sub>) also besides making it an alumina.

[0033] Speaking concretely, as one kind of ceramic oxide, there being ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, or SiO<sub>2</sub>. As two kinds of ceramic oxides, there is combination of aluminum 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> and aluminum 2O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and aluminum 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [ SiO<sub>2</sub> and ]/TiO<sub>2</sub>, or ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. As three kinds of ceramic oxides, there is combination of 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/aluminum [ SiO<sub>2</sub> and ] 2O<sub>3</sub> of 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and aluminum of aluminum/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, or ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. As four kinds of ceramic oxides, there is combination of 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> of aluminum.

[0034] The support material layer 31 does not cover catalyst support 23 uniformly, and covers the front face of the ceramic fiber material 24 which constitutes catalyst support 23 substantially. If this is said more correctly, the front face of each ceramic fiber material 24 is covered with the support material layer 31 according to the individual. therefore, the clearance between the ceramic fiber material 24 -- \*\*\*\* suggestion \*\*\*\* -- since there are nothings and the permeability of the purification filter 18 is secured, pressure loss does not become large.

[0035] At least one of gamma-aluminum 2O<sub>3</sub>, delta-aluminum 2O<sub>3</sub>, and theta-aluminum 2O<sub>3</sub> is contained in the structure of this support material layer 31, i.e., the crystal structure of the alumina thin film formed by covering the front face of each ceramic fiber material 24. The diameter of the letter alumina crystal of a fibril projection which constitutes the support material layer 31 is 2-50nm, and the ratio of an overall length/diameter has [ die length ] the configuration of 5-50 by 20-300nm. And the thickness of the support material layer 31 which consists of such structure is 0.5 micrometers or less, and, as for the specific surface area of the alumina of alumina criteria, it is

desirable that it is 50-300m<sup>2</sup>/g.

[0036] The thickness of the support material layer 31 said here is the average of the distance from the front face of the ceramic fiber material 24 to the furthest part of the alumina crystal of the letter of a fibril projection. In addition, the diameter of an alumina crystal has more desirable 5-20nm, and, as for the ratio of an overall length/diameter, 10-30 are more desirable.

[0037] The reason which limits the property of the letter support material layer 31 of a fibril projection as mentioned above is because it becomes impossible to support with the powerful adhesion force the catalyst coat layer 32 which carries out a postscript while it will become difficult to secure a required specific surface area, if the die length of the letter support material layer 31 of a fibril projection is smaller than 20nm. It is because it will become weak structurally on the other hand if the die length of the letter support material layer 31 of a fibril projection is larger than 300nm. When this becomes it is smaller than 2nm, and larger than 50nm about a diameter, while it becomes impossible to support the catalyst coat layer 22, it is because reservation of the specific surface area of desirable magnitude becomes difficult. Moreover, about the ratio of an overall length/diameter, if it is difficult to secure a required specific surface area if this ratio is smaller than 5 and it becomes large from 50 on the other hand, it will become weak structurally. Therefore, it is because the case where a fibril-like projection breaks arises by washing the purification filter 18.

[0038] The catalyst coat layer 32 is supported by the support material layer 31. This catalyst coat layer 32 consists of an alumina particle 33 which is a particle of ceramic oxide, and a zirconia particle 34. Besides these ceramic oxide particles, a titania, a silica, or the thing containing at least one chosen from them may be used.

[0039] Speaking concretely, as one kind of ceramic oxide, there being TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub> other than said aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. As two kinds of ceramic oxides, there is combination of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [ SiO<sub>2</sub> and ]/TiO<sub>2</sub>, or ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. As three kinds of ceramic oxides, there is combination of 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/aluminum [ SiO<sub>2</sub> and ] 2O<sub>3</sub> of 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and aluminum of aluminum/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, or ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. As four kinds of ceramic oxides, there is 2O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> of aluminum.

[0040] In addition, if it is chosen as the catalyst coat layer 32 from a titania particle, there is an advantage which promotes that the sulfur component which bars the activity of a catalyst secedes from catalyst support 23. This can be said to be effective when adopting as a purification filter 18 for diesel-power-plant 11, since many many sulfur components are contained in the fuel of a diesel power plant 11.

[0041] In the front face of the alumina particle 33 which constitutes said catalyst coat layer 32, the catalyst 35 of an alkali-metal system, the catalyst 36 of a noble-metals system, and the co-catalyst 37 of a rare earth metal system are distributed by homogeneity. As a catalyst 35 of this alkali-metal system, at least one simple substance or compound chosen from a lithium (Li), sodium (Na), and a potassium (K) is raised. for example, the duality according to the combination of said element as said compound -- a system alloy and ternary alloy are used. duality -- there are Li/Na, Na/K, and Li/Na as a system alloy. There is Li/Na/K as ternary alloy.

[0042] In addition, it is also possible to replace with the catalyst 35 of said alkali-metal system, and to support the catalyst of an alkaline-earth-metal system on the front face of the alumina particle 33. As a catalyst of an alkaline earth metal system, at least one simple substance or compound chosen from barium (Ba), magnesium (Mg), and calcium (calcium) is raised.

[0043] As a catalyst 36 of a noble-metals system, at least one simple substance or compound chosen from a rhodium (Rh), platinum (Pt), palladium (Pd), gold (Au), silver (Ag), and copper (Cu) may be supported to the alumina particle 33. for example, the duality as a compound -- as a system alloy, there are Rh/Pt, Rh/Pd, Rh/Au, Rh/Ag, Rh/Cu, Pt/Pd, Pt/Au, Pt/Ag, Pt/Cu, Pd/Au, Pd/Ag, Pd/Cu, Au/Ag, Au/Cu, and Ag/Cu. As ternary alloy, moreover, Rh/Pt/Pd, Rh/Pt/Au, Rh/Pt/Ag, Rh/Pt/Cu, Rh/Pd/Au, Rh/Pd/Ag, Rh/Pd/Cu, Rh/Au/Ag, Rh/Au/Cu, Rh/Ag/Cu, Pt/Pd/Au, As a co-catalyst 37 of a rare earth metal system with Pt/Pd/Ag, Pt/Pd/Cu, Pd/Au/Ag, Pd/Au/Cu, Pd/Ag/Cu, and Au/Ag/Cu At least one simple substance chosen from a cerium (Ce) and a rare earth metal like a lanthanum (La) or a rare earth oxide like Seria (CeO<sub>2</sub>) or Lantana (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is raised. In this operation gestalt, a lithium is chosen as a catalyst 35 of an alkali-metal system, platinum is chosen as a catalyst 36 of a noble-metals system, and Seria is chosen as a co-catalyst 37.

[0044] When Seria etc. is distributed in the alumina particle 33 (it is more desirable to distribute with the catalyst 36 of noble-metals systems, such as Pt, preferably), by the oxygen density accommodation which Seria has, supply of the oxygen to the inside of exhaust gas will be made active, and the combustion removal effectiveness of "the soot (diesel particulate)" adhering to a filter will improve, as a result the regeneration rate of the catalyst support filter 10 will improve remarkably. Moreover, the endurance of catalyst support 33 can be raised.

[0045] That is, it not only raises the thermal resistance of an alumina, but rare earth oxides, such as Seria, play the role which adjusts the oxygen density in the front face of catalyst support 33. Generally, since the exhaust gas presentation is continuously changed between the rich region of a fuel, and the Lean region, the operation ambient atmosphere of the front face of the catalyst support filter 10 will also be changed violently. By the way, if exhaust gas becomes a rich region, oxygen will be supplied into an ambient atmosphere, but if it becomes the Lean region conversely, occlusion of the surplus oxygen in an ambient atmosphere will be carried out. Thus, said Seria bears the operation which expands the width of face of the air-fuel ratio which can remove a hydrocarbon, a carbon monoxide, or NO<sub>x</sub> efficiently by adjusting the oxygen density in an ambient atmosphere.

[0046] The titania particle 38 is supported by the alumina particle 33 besides catalyst [ which were mentioned above ] 35 and 36 and co-catalyst 37. If a sulfur dioxide adheres to the alumina particle 33, the reason for making the alumina particle 33 support the titania particle 38 will oxidize according to a metal catalyst in a hyperoxia ambient atmosphere, and will serve as a sulfur trioxide (SO<sub>3</sub>). And it is because an alkali-metal salt (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) will be formed if this sulfur trioxide reacts with the steam contained in exhaust gas, it becomes a sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and this sulfuric acid adheres to an alumina. Therefore, the sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) contained in exhaust gas stops being able to adhere to the alumina particle 33 easily by making the alumina particle 33 support the titania particle 38. Even if a sulfur dioxide adheres to the alumina particle 33 with it, it can carry out from there that it is easy to make it secede from a sulfur dioxide.

[0047] The catalyst 39 of a noble-metals system is supported by the zirconia particle 34 which constitutes said catalyst coat layer 32. As a catalyst 36 of a noble-metals system, at least one chosen from a rhodium (Rh), platinum (Pt), and palladium (Pd) is raised. With this operation gestalt, the catalyst 39 of the noble-metals system supported by the zirconia particle 34 serves as a rhodium. The reason for having made the zirconia particle 34 support a rhodium is that the capacity to return to hydrogen the steam contained in exhaust gas rather than the time of making said alumina particle 33 support becomes high.

[0048] When manufacturing the purification filter 18 mentioned above, the support material layer 31 is formed in the front face of the ceramic fiber material 24 of catalyst support 33 with a sol-gel method. That is, the mixed water solution of an aluminium nitrate and a cerium nitrate is infiltrated into catalyst support 33. Thereby, the support material layer 31 is covered by the front face of each ceramic fiber material 24. And it is made to change to the alumina thin film which presents needlelike structure (hair transplantation structure) which bristled the micro cross-section structure of the support material layer 31 with fibril by passing through hot water down stream processing after temporary baking.

[0049] Then, after mixing alumina powder and titania powder to a dinitrodiammine platinum solution, the mixture is dried and it calcinates further. Thereby, the alumina system raw material with which a titania and platinum were supported by the alumina particle is generated. Moreover, after mixing zirconia powder in a nitric-acid rhodium water solution, the mixture is dried and it calcinates further. Thereby, the zirconia system raw material with which the rhodium was supported by the zirconia particle is generated. Then, said alumina system raw material and a zirconia system raw material are mixed, and let water be the slurry of optimum dose, in addition predetermined concentration. Furthermore, milling of the slurry is carried out and, finally it is prepared. The catalyst support 23 with which the support material layer 31 was covered by the prepared slurry is infiltrated, and catalyst support 23 is dried and calcinated after that. The catalyst coat layer 32 is fixed by the front face of the support material layer 31 through these processes (support).

[0050] The description of this operation gestalt is shown below.

(1) The support material layer 31 is covered by the front face of the ceramic fiber material 24 which constitutes catalyst support 23. The alumina particle 33 by which the catalyst (lithium) 35 of an

alkali-metal system, the catalyst (platinum) 36 of a noble-metals system, and the titania particle 38 were distributed is fixed to the needlelike part of the support material layer 31. Moreover, the zirconia particle 34 by which the catalyst (rhodium) 39 of a noble-metals system was distributed is fixed to the needlelike part of the support material layer 31. Therefore, since the front face has irregularity by the needlelike part, the support material layer 31 is resisting, and the alumina particle 33 and the zirconia particle 34 stop being able to secede from the support material layer 31 easily. In other words, the adhesion force of the alumina particle 33 to the support material layer 31 and the zirconia particle 34 becomes high. Therefore, the adhesion force and strength of the catalyst coat layer 32 can be improved according to the anchor effect by the needlelike part of the support material layer 31. Consequently, since the catalyst coat layer 32 falls out and it is no longer discharged in atmospheric air, it becomes environment-friendly.

[0051] (2) Since the support material layer 31 is supported by homogeneity in the whole front face of the ceramic fiber material 24, the alumina particle 33 and the zirconia particle 34 which constitute the catalyst coat layer 32 can be made to adhere to each ceramic fiber material 24 at homogeneity. Consequently, homogeneity can be made to distribute the catalyst 35 of an alkali-metal system, the catalysts 36 and 39 of a noble-metals system, a co-catalyst 37, and the titania particle 38, respectively.

[0052] (3) Since the alumina particle 33 and the zirconia particle 34 which constitute the catalyst coat layer 32 have a high specific surface area, they are suitable as what supports a catalyst.

[0053] (4) Both the support material layer 31 and the catalyst coat layer 32 are aluminas. Therefore, compared with the case where it uses combining an ingredient of a different kind, both compatibility becomes high, and the catalyst coat layer 32 can be stuck much more powerfully to the support material layer 31. Therefore, it can prevent that the catalyst coat layer 32 exfoliates by washing of the catalyst support filter 10.

[0054] (5) Compared with the case where catalysts 35 and 39 are independently used for it since the co-catalyst 37 of a rare earth metal system is supported by the alumina particle 33 which constitutes the catalyst coat layer 32, supply of the oxygen to the inside of exhaust gas can be made active by the oxygen density accommodation in exhaust gas. Therefore, it becomes possible to be efficient and to carry out combustion removal of the diesel particulate by which uptake was carried out to the purification filter 18.

[0055] (6) The support material layer 31 is thinly supported by the front face of the ceramic fiber material 24. Therefore, the sulfur oxide (SO<sub>2</sub>) contained in exhaust gas oxidizes, and even if it reacts with a steam and serves as a sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), the sulfuric acid becomes easy to break away. Therefore, the endurance of the purification filter 18 improves.

[0056] In addition, the operation gestalt of this invention may be changed as follows.

- It used for purifying the exhaust gas discharged from a diesel power plant 11 in the purification filter 18 with said operation gestalt. You may use it for the purification filter 18 which purifies the exhaust gas discharged from the engine driven with a gasoline or an alcoholic system fuel besides this.

[0057] Next, the technical thought grasped according to the operation gestalt mentioned above is shown below besides the technical thought indicated by the claim.

(1) The exhaust gas purge characterized by carrying out uptake of the particulate contained in the exhaust gas which holds the catalyst support filter for exhaust gas purification according to claim 1 to 7 in casing prepared on an internal combustion engine's exhaust air passage, and is discharged by the internal combustion engine with the filter.

[0058]

[Effect of the Invention] According to this invention, a catalyst coat layer can be powerfully fixed to the front face of ceramic fiber material dispersedly.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] The conceptual diagram which equipped the exhaust gas purge with the catalyst support filter.

[Drawing 2] The explanatory view expanding and showing the ceramic fiber material which constitutes catalyst support.

**[Description of Notations]**

11 [ -- Ceramic fiber material, 31 / -- A support material layer, 32 / -- A catalyst coat layer, 33 / -- An alumina particle (particle of ceramic oxide), 34 / -- A zirconia particle (particle of ceramic oxide), 35 / -- The catalyst of an alkali-metal system, 36 / -- The catalyst of a noble-metals system, 37 / -- The co-catalyst of a rare earth metal system, 39 / -- Catalyst of a noble-metals system. ] -- A diesel power plant (internal combustion engine), 18 -- The catalyst support filter for exhaust gas purification, 23 -- Catalyst support, 24

---

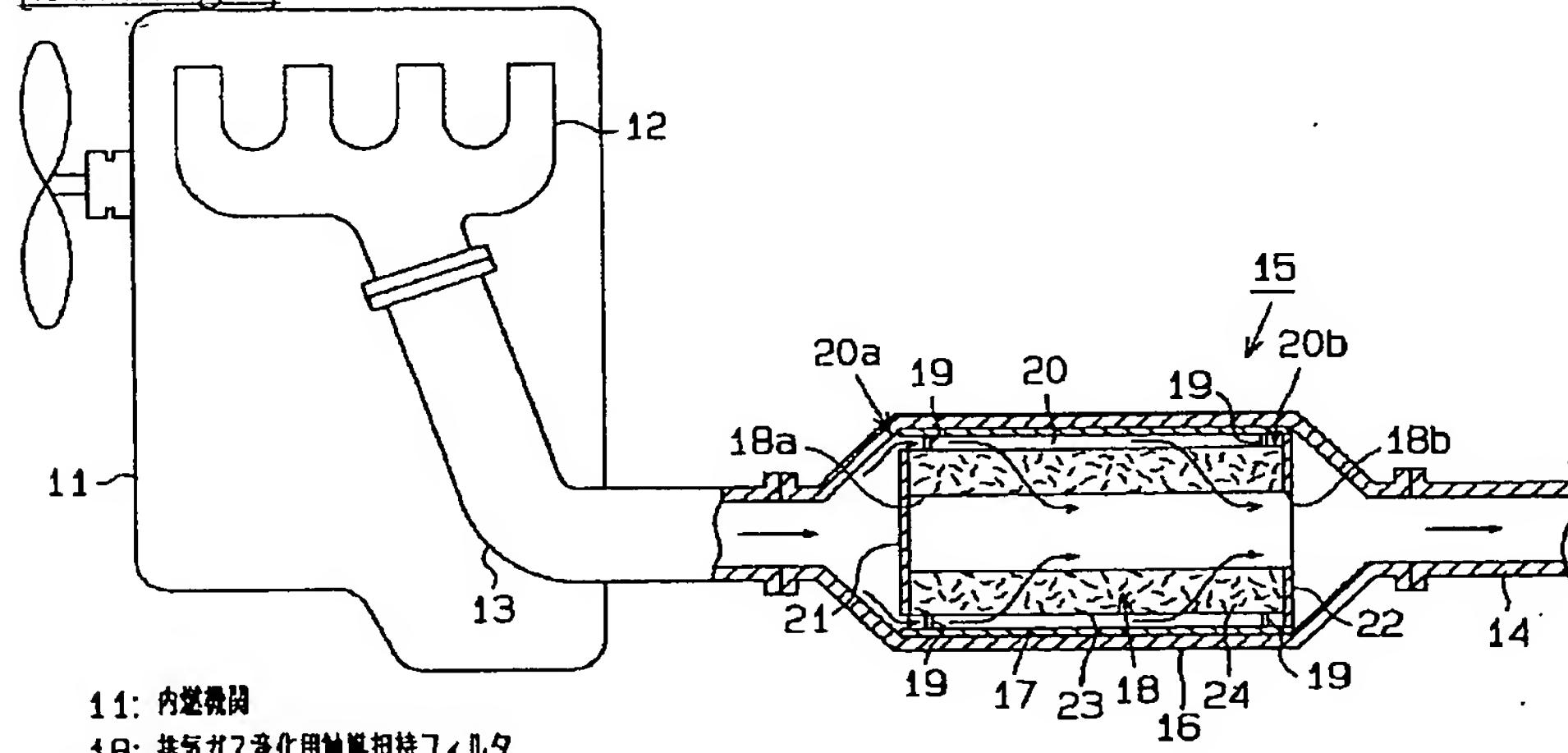
[Translation done.]

## \* NOTICES \*

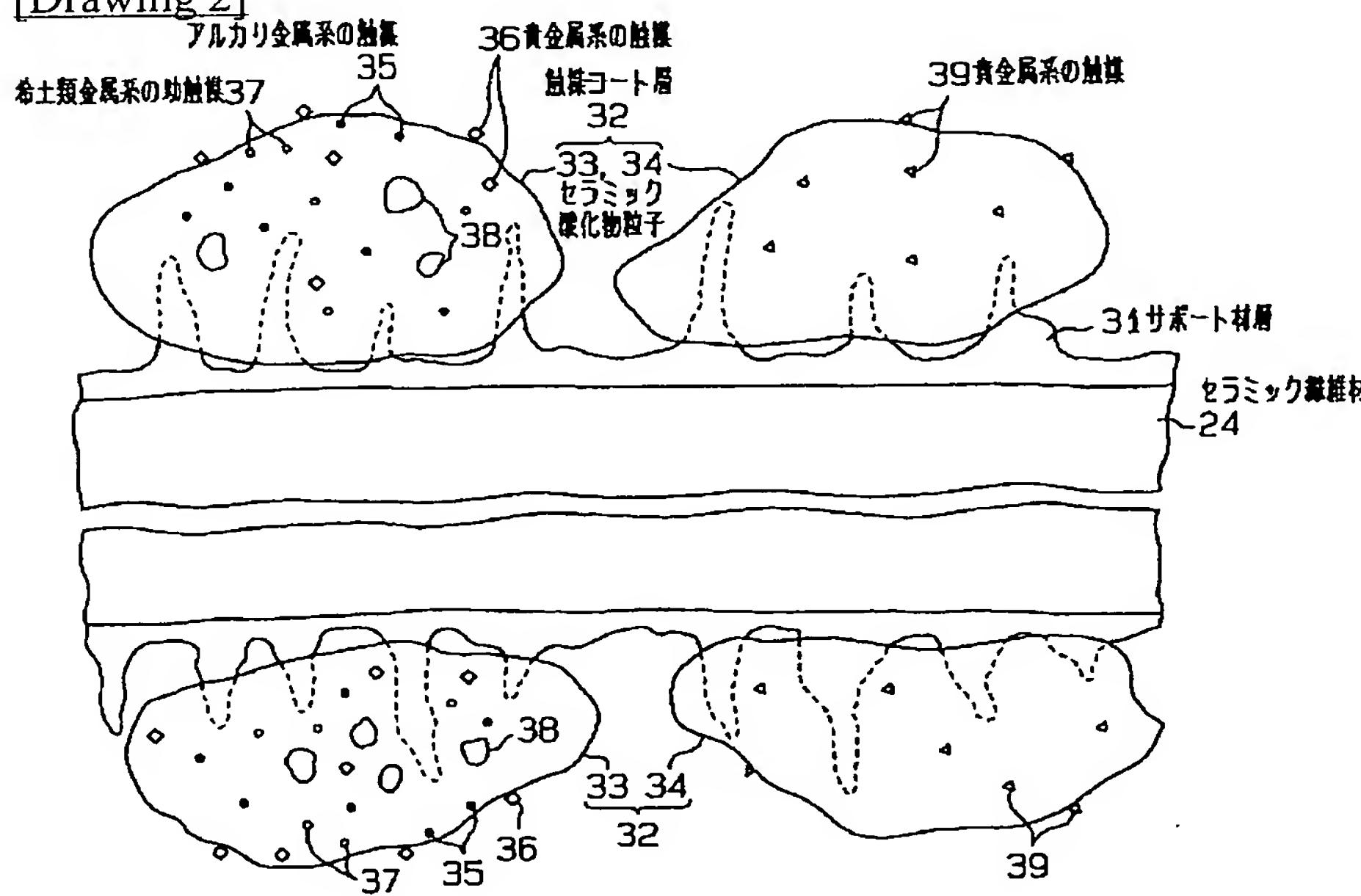
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

11: 内燃機関  
18: 排気ガス淨化用触媒担持フィルタ  
23: 触媒担体  
24: セラミック繊維材

[Drawing 2]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-346386

(P2002-346386A)

(43)公開日 平成14年12月3日 (2002.12.3)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク)(参考)
B 01 J 23/58		B 01 J 23/58	A 3 G 0 9 0
B 01 D 39/14		B 01 D 39/14	B 4 D 0 1 9
39/20		39/20	D 4 D 0 4 8
53/94			
B 01 J 35/06	ZAB	B 01 J 35/06 37/02	ZABA 4 G 0 6 9 3 0 1 C
		審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 9 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願2001-160328(P2001-160328)	(71)出願人	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22)出願日	平成13年5月29日 (2001.5.29)	(72)発明者	田岡 起之 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデン株式会社大垣北工場内
		(72)発明者	大野 一茂 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデン株式会社大垣北工場内
		(74)代理人	100088755 弁理士 恩田 博宣 (外1名)

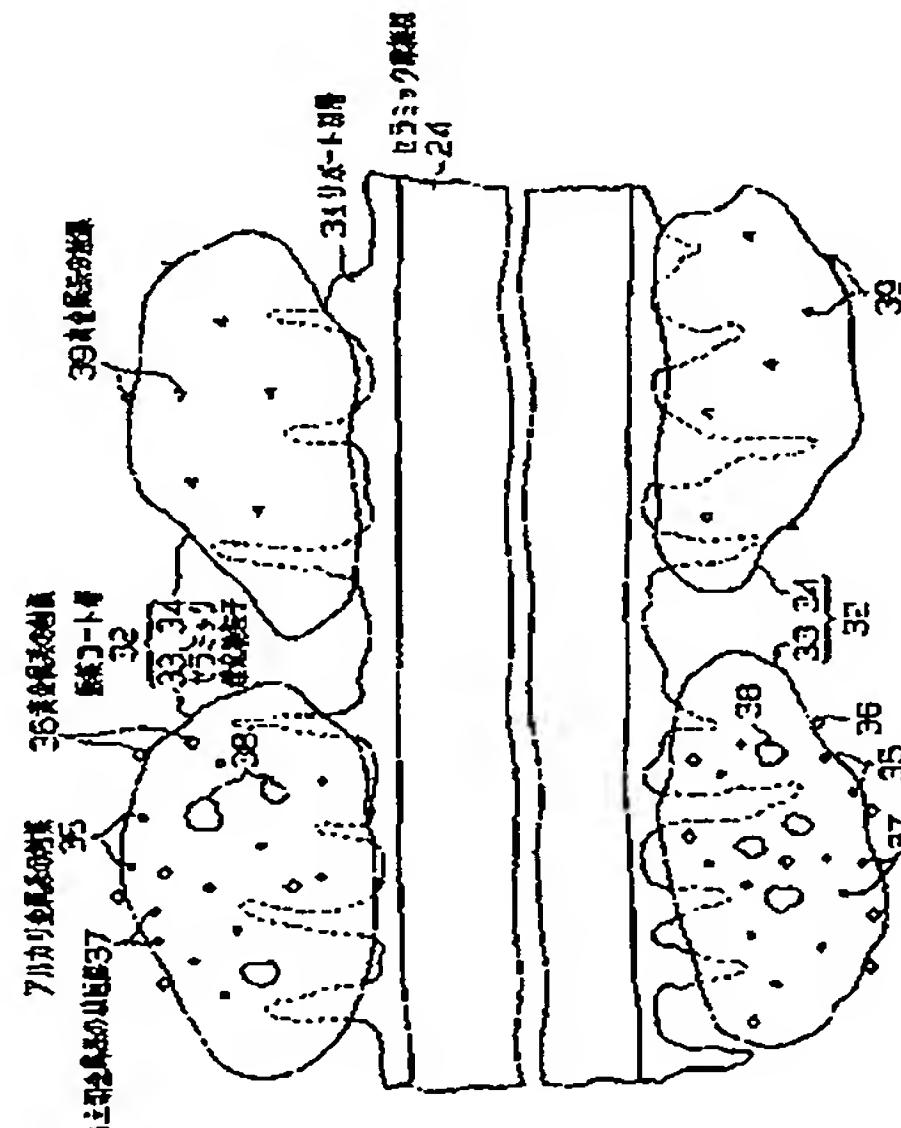
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス活性化用触媒保持フィルタ

## (57)【要約】

【課題】セラミック濾過材の表面に触媒コート層を強力にかつ分散させて固定することができる。

【解決手段】触媒担体23を構成するセラミック濾過材24の表面には、サポート材層31が被覆されている。そのサポート材層31の針状部分に、アルカリ金属系の触媒(リチウム)35、貴金属系の触媒(白金)36、チタニア粒子38が分散されたアルミニナ粒子33が固定される。又、サポート材層31の針状部分に、貴金属系の触媒(ロジウム)39が分散されたジルコニア粒子34が固定される。



(2)

特開2002-346386

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック繊維材からなる触媒担体を備え、内燃機関の排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を除去する排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、

前記触媒担体を構成するセラミック繊維材の表面に被覆され、セラミック酸化物の針状結晶からなるサポート材層と、

アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒、貴金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなり、前記サポート材層に担持される触媒コート層とを備えることを特徴とする排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項2】 前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、シリコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項3】 前記サポート材層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、シリコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項4】 前記サポート材層を構成するセラミック酸化物及び前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、同じ材料であることを特徴とする請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項5】 触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項6】 前記助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの單体又は化合物を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項7】 前記触媒担体の材料は、炭化珪素、アルミナ、炭化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウムのいずれかであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を除去する排気ガス浄化用触媒担持フィルタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車の台数は飛躍的に増加しており、それに比例して自動車の内燃機関から出される排気ガスの量も急激な増加の一途を辿っている。特にディーゼルエンジンの出す排気ガス中に含まれる種々の物質は、汚染を引き起こす原因となるため、現在では世界環境にとって深刻な影響を与えてつつある。又、最近では排気ガス

中に含まれるスズ等のパティキュレートが、ときとしてアレルギー障害や精子数の減少を引き起こす原因となるとの研究結果も報告されている。つまり、排気ガス中のパティキュレートを除去する対策を講じることが、人類にとって急務の課題であると考えられている。

【0003】 このような事情のもと、例えばディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する排気ガス浄化用触媒担持フィルタとして、セラミック繊維材からなる触媒担体を備えた排気ガス浄化フィルタが提案されている。その浄化フィルタは、内燃機関から排出される排気ガスを通す排気管の途中に設けたケーシング内に収容されている。そして、内燃機関から排出される排気ガスを浄化フィルタに通過させることにより、その排気ガス中に含まれるパティキュレートが除去される。

【0004】 従来、この種の浄化フィルタとして、排気ガス中に含まれる炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)等の有害物質を除去することが考えられている。それは、セラミック繊維材からなる触媒担体の表面に触媒コート層を形成し、この触媒コート層にPt、Pd、Rh等の貴金属やアルカリ金属等からなる触媒を担持する。触媒担体の表面に触媒コート層を形成する方法としては、アルミナ粉末を含むスラリーに触媒担体を含浸した後、乾燥、焼成する。このような浄化フィルタとすれば、浄化フィルタに排気ガスが通過する際に、そこに含まれる一酸化炭素や炭化水素の酸化除去、及び窒素酸化物の還元除去を効率よく行うことができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、触媒担体を構成するセラミック繊維材の表面は滑らかである。そのため、触媒担体にスラリーを含浸しても、表面張力の関係で触媒コート層がセラミック繊維材の特定箇所に偏在する。この結果、触媒担体に分散した状態で均一に担持されなくなり、触媒としての効果が低下する。

【0006】 又、触媒コート層をアルミナから形成した場合には、次に示すアルミナ特有の不具合が生じる。すなわち、排気ガス中に含まれる二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)は、酸素過剰空気中で金属性触媒によって酸化されて三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)となる。そして、その三酸化硫黄が排気ガス中に含まれる水蒸気と反応して硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)となり、この硫酸がアルミナに付着すれば、触媒コート層の耐久性が低下する原因となる。そのため、アルミナからなる触媒コート層をセラミック繊維材の表面にできるだけ薄く担持させ、硫酸を離脱させ易くすることが望まれる。

【0007】 本発明は、このような従来の技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的は、セラミック繊維材の表面に触媒コート層を強力にかつ分散して固定することが可能な排気ガス浄化用触媒担持フィルタを提供することにある。

(3)

特開2002-346386

3

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、請求項1に記載の発明では、セラミック微粒材からなる触媒担体を備え、エンジンの排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を除去する排气ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記触媒担体を構成するセラミック繊維材の表面に被覆され、セラミック酸化物の針状結晶からなるサポート材層と、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒、貴金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなり、前記サポート材層に担持される触媒コート層とを備えることを要旨とする。

【りり09】請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを要旨とする。

【りり10】請求項3に記載の発明では、請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記サポート材層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを要旨とする。

【りり11】請求項4に記載の発明では、請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記サポート材層を構成するセラミック酸化物及び前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、同じ材料であることを要旨とする。

【りり12】請求項5に記載の発明では、請求項1～4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されていることを要旨とする。

【りり13】請求項6に記載の発明では、請求項5に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの單体又は化合物を含むことを要旨とする。

【りり14】請求項7に記載の発明では、請求項1～6のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記触媒担体の材料は、炭化珪素、アルミナ、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウムのいずれかであることを要旨とする。

【りり15】以下、本発明の「作用」について説明する。請求項1に記載の発明によれば、セラミック微粒材からなる触媒担体の表面に、セラミック酸化物の針状結晶からなるサポート材層が被覆されている。そのサポート材層に触媒を有するセラミック酸化物粒子からなる触媒コート層が担持されている。そのため、針状のサポート材層が抵抗になり、触媒コート層はサポート材層の表面から離脱しにくくなる。又、サポート材層は、セラミ

4

ック微粒材の表面に対し均一に被覆されているため、触媒コート層を構成するセラミック酸化物粒子を触媒担体全体に分散して担持させることができる。更に、セラミック微粒材の比表面積が大きくなるので、多くのセラミック酸化物粒子を担持させることが可能になる。

【りり16】請求項2に記載の発明によれば、触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含んでいる。そのため、これらのセラミック酸化物は、高い比表面積を有していることから、触媒を担持するものとして適している。特に、チタニアを選択した場合には、触媒の活性を妨げる硫黄成分が触媒担体から離脱するのを促進することが可能になる。例えば、排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、燃料中に硫黄成分が多く含まれているため、これらの酸化物を触媒担体に使用することは有効であると言える。

【りり17】請求項3に記載の発明によれば、前記サポート材層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含んでいる。そのため、これらのセラミック酸化物は、高い比表面積を有し、触媒コート層を担持するものとして適している。特に、チタニアを選択した場合には、触媒の活性を妨げる硫黄成分が触媒担体から離脱するのを促進することが可能になる。例えば、排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、燃料中に硫黄成分が多く含まれているため、これらの酸化物を触媒担体に使用することは有効であると言える。

【りり18】請求項4に記載の発明によれば、サポート材層を構成するセラミック酸化物及び前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、同じ材料である。そのため、異種の材料を組み合わせて用いた場合に比べて両者の親和性が高くなり、サポート材層に触媒コート層を強力に付着させることが可能になる。よって、例えば排気ガス浄化用触媒担持フィルタを洗浄した場合に、触媒コート層はサポート材層から離脱しにくくなる。

【りり19】請求項5に記載の発明によれば、触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されている。そのため、前記触媒のみを単独で用いた場合に比べ、排気ガス中の酸素濃度調節作用により排気ガス中への酸素の供給を活発にすることができる。例えば、排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、ディーゼルパティキュレートの燃焼除去効率が向上する。

【りり20】請求項6に記載の発明によれば、助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの單体又は化合物を含んでいる。そのため、触媒の耐久性を向上することができる。

(4)

特開2002-346386

5

【0021】請求項7に記載の発明によれば、触媒担体の材料は、炭化珪素、アルミナ、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニアムのいずれかであるため、耐熱性及び熱伝導性に優れた排気ガス浄化用触媒担持フィルタとすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジン用排気ガス浄化装置に具体化した一実施形態を、図面に基づき詳細に説明する。

【0023】図1に示すように、内燃機関としてのディーゼルエンジン11に設けられた排気マニホールド12の下流側には、第1排気管13及び第2排気管14が配設されている。第1排気管13と第2排気管14との間には、排気ガス浄化装置15が設けられている。この排気ガス浄化装置15は、筒状のケーシング16を備えている。ケーシング16の上流側端は第1排気管13の下流側端に連結され、ケーシング16の下流側端は、第2排気管14の上流側端に連結されている。排気管13、14の途上にケーシング16が配設されると把握することもできる。この結果、第1排気管13、ケーシング16及び第2排気管14の内部領域が互いに連通し、その中を排気ガスが流れようになっている。

【0024】ケーシング16の内周面には、外部に熱が放熱されるのを防止する断熱材17が配設されている。断熱材17には排気ガス浄化用触媒担持フィルタである排気ガス浄化フィルタ18が取付金具19を介して支持されている。浄化フィルタ18は、ディーゼルパティキュレートを除去するものであるため、一般にディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)と呼ばれる。

【0025】浄化フィルタ18は、円筒状に形成され、その径は断熱材17の径よりも小さくなっている。そのことから、浄化フィルタ18の外周面と断熱材17の内周面との間には、排気ガス導入通路20が形成されている。浄化フィルタ18の両端部には遮蔽板21、22が設けられている。上流側遮蔽板21によって、浄化フィルタ18の上流側開口部18aが塞がれないとともに、排気ガス導入通路20の上流側入口20aが開放されている。一方、下流側遮蔽板22によって、浄化フィルタ18の下流側開口部18bが開放されるとともに、排気ガス導入通路20の下流側出口20bが塞がれている。

【0026】従って、排気ガス導入道路20の上流側入口20a側から流れ込んだ排気ガスは、浄化フィルタ18を通過してその内側へ流れる。排気ガスが浄化フィルタ18を通り抜ける際に排気ガス中に含まれるディーゼルパティキュレートがトラップされる。そして、浄化した排気ガスのみが浄化フィルタ18の下流側出口18bから排出される。

6

【0027】浄化フィルタ18は、セラミック繊維材24をアトランダムにフェルト状に積層して製作された触媒担体23を備えている。触媒担体23の厚さは3~5mmの範囲に設定されている。この範囲以外にも、触媒担体23の厚さを2~15mmの範囲内で任意の値に変更することも可能である。

【0028】触媒担体23の材料、すなわちセラミック繊維材24の材料としては、炭化珪素繊維材、又はSi-C-Ti-O系繊維材(Si-C-O, Si-Ti-C-O)がある。セラミック繊維材24の径は5~15μm、長さは30~150mmの範囲に設定されている。なお、触媒担体23の材料としては炭化珪素以外に、例えばアルミナ、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニアムを選択することができる。

【0029】図2に示すように、触媒担体23を構成するセラミック繊維材24の表面には、針状結晶からなるサポート材層31が被覆されている。このサポート材層31は、セラミック酸化物としてのアルミナ(A1, O<sub>3</sub>)からなる薄膜である。サポート材層31の形状が針状、別の言い方をすれば小鐵錐状が林立した瘤毛構造を呈している。それ故に隣接するアルミナ小鐵錐の互いの接触点が減少するため、著しく耐熱性が向上する。

【0030】サポート材層31をアルミナの薄膜とした理由は、一般にアルミナは高い比表面積を有し、触媒担持材として適しているからである。特に、耐熱性の高い浄化フィルタ18の開発が望まれている現在、それに伴って、サポート材層31についても、より高い耐熱性が要求されている。

【0031】しかも、各セラミック繊維材24の表面にサポート材層31が薄く個別に被覆されており、しかもサポート材層31は各セラミック繊維材24と硬く密着した状態となっている。従って、浄化フィルタ18を洗浄するに当たり、サポート材層31が触媒担体23から剥落するようになることがなく、耐洗浄性に優れたものになる。加えて、排気ガスが触媒に接触する面積が大きくなる。よって、排気ガス中のCOやHCの酸化を促進することができる。

【0032】なお、触媒担体23をアルミナにする以外にも、シリコニア(二酸化シリコニアム:ZrO<sub>2</sub>)、チタニア(酸化チタン:TiO<sub>2</sub>)、シリカ(酸化珪素:SiO<sub>2</sub>)の中から選ばれる少なくとも1つのセラミック酸化物に変更してもよい。

【0033】具体的にいふと、1種類のセラミック酸化物としては、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>又はSiO<sub>2</sub>がある。2種類のセラミック酸化物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>又はZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>の組み合わせがある。

3種類のセラミック酸化物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>の組み合わせがある。

(5)

7

$TiO_2/SiO_2$  又は  $ZrO_2/TiO_2/SiO_2$  の組み合わせがある。4種類のセラミック酸化物としては  $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$  の組み合わせがある。

【0034】サポート材層31は、触媒担体23を一様に被覆するものではなく、触媒担体23を実質的に構成しているセラミック繊維材24の表面を被覆するものである。このことをもっと正確に言うと、各セラミック繊維材24の表面がサポート材層31で個別に被覆されている。従って、セラミック繊維材24間の隙間が密封されることはないので、浄化フィルタ18の通気性が確保されているので、圧力損失が大きくならない。

【0035】かかるサポート材層31の構造、すなわち、各セラミック繊維材24の表面を被覆することによって形成されたアルミニナ薄膜の結晶構造には、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\delta-Al_2O_3$ 、 $\theta-Al_2O_3$ のうち少なくとも1つが含まれている。サポート材層31を構成する小繊維突起状アルミニナ結晶の直径は、2~50nmであり、長さが20~300nmで全長/直径の比が5~50の形状を有するものである。そして、このような構造からなるサポート材層31の厚みは0.5μm以下で、アルミニナ基準のアルミニナの比表面積は、50~300m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。

【0036】ここで言うサポート材層31の厚みとは、セラミック繊維材24の表面から小繊維突起状のアルミニナ結晶の最遠部までの距離の平均である。なお、アルミニナ結晶の直径は5~20nmがより望ましく、全長/直径の比は10~30がより望ましい。

【0037】小繊維突起状サポート材層31の特性を上記のように限定する理由は、小繊維突起状サポート材層31の長さは20nmよりも小さく必要な比表面積を確保することがむずかしくなるとともに、後記する触媒コート層32を強力な密着力で担持できなくなるためである。一方、小繊維突起状サポート材層31の長さが300nmよりも大きいと構造的にもろくなるからである。直径については、これが2nmより小さくかつ50nmより大きくなると、触媒コート層22を担持できなくなるとともに、望ましい大きさの比表面積の確保が難しくなるからである。又、全長/直径の比については、この比が5より小さいと必要な比表面積を確保することが難しく、一方、5より大きくなると構造的にもろくなる。従って、浄化フィルタ18を洗浄することで、小繊維状突起が折れる場合が生じるからである。

【0038】サポート材層31には、触媒コート層32が担持されている。この触媒コート層32は、セラミック酸化物の粒子であるアルミニナ粒子33と、シリコニア粒子34とかなる。これらのセラミック酸化物粒子以外にも、チタニア、シリカ、又はそれらの中から選ばれる少なくとも1つを含むものを用いてよい。

【0039】具体的にいふと、1種類のセラミック酸化

特開2002-346386

8

物としては、前記  $Al_2O_3/ZrO_2$  の他に  $TiO_2$  又は  $SiO_2$  がある。2種類のセラミック酸化物としては、 $Al_2O_3/ZrO_2$ 、 $Al_2O_3/TiO_2$ 、 $Al_2O_3/SiO_2$ 、 $ZrO_2/TiO_2$  又は  $ZrO_2/SiO_2$  の組み合わせがある。3種類のセラミック酸化物としては、 $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2$ 、 $Al_2O_3/ZrO_2/SiO_2$ 、 $Al_2O_3/TiO_2/SiO_2$  又は  $ZrO_2/TiO_2/SiO_2$  の組み合わせがある。4種類のセラミック酸化物としては  $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$  がある。

【0040】なお、触媒コート層32にチタニア粒子からを選択すれば、触媒の活性を妨げる硫黄成分が触媒担体23から離脱するのを促進する利点がある。これは、ディーゼルエンジン11の燃料中には多くの硫黄成分が多く含まれているため、ディーゼルエンジン11用の净化フィルタ18として採用する場合には、有効的であるといえる。

【0041】前記触媒コート層32を構成するアルミニナ粒子33の表面には、アルカリ金属系の触媒35、貴金属系の触媒36、及び希土類金属系の助触媒37が均一に分散されている。このアルカリ金属系の触媒35としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)の中から選ばれる少なくとも1つの單体又は化合物があげられる。例えば前記化合物としては、前記元素の組み合わせによる二元系合金や三元系合金が用いられる。二元系合金としては、Li/Na、Na/K、Li/Naがある。三元系合金としては、Li/Na/Kがある。

【0042】なお、前記アルカリ金属系の触媒35に代えて、アルカリ土類金属系の触媒をアルミニナ粒子33の表面に担持することも可能である。アルカリ土類金属系の触媒としては、バリウム(Ba)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)の中から選ばれる少なくとも1つの單体又は化合物があげられる。

【0043】貴金属系の触媒36としては、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)の中から選ばれる少なくとも1つの單体又は化合物をアルミニナ粒子33に担持してもよい。例えば化合物としての二元系合金としてはRh/Pt、Rh/Pd、Rh/Au、Rh/Ag、Rh/Cu、Pt/Pd、Pt/Au、Pt/Ag、Pt/Cu、Au/Ag、Au/Cu、Ag/Cuがある。又、三元系合金としては、Rh/Pt/Pd、Rh/Pt/Au、Rh/Pt/Ag、Rh/Pt/Cu、Rh/Pd/Au、Rh/Ag/Cu、Pt/Pd/Au、Pt/Pd/Ag、Pt/Pd/Cu、Pd/Au/Ag、Pd/Au/Cu、Pd/Ag/Cu、Au/Ag/Cuがある。希土類金属系の助触媒37として

(5)

特開2002-346386

9

は、セリウム(Ce)及びランタン(La)のような希土類金属の中から選ばれる少なくとも1つの単体、又はセリア(CeO<sub>2</sub>)やランタナ(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のような希土類酸化物があげられる。本実施形態において、アルカリ金属系の触媒35としてはリチウムが選択され、貴金属系の触媒36としては白金が選択され、助触媒37としてはセリアが選択されている。

【0044】アルミナ粒子33中にセリア等を分散させると(好ましくはPt等の貴金属系の触媒36と共に分散することの方が堅ましい)、セリアのもつ酸素濃度調節作用により、排気ガス中への酸素の供給を活性化して、フィルタに付着した“すず(ディーゼルパティキュレート)”の燃焼除去効率が向上し、ひいては触媒担持フィルタ10の再生率が著しく向上することになる。又、触媒担体33の耐久性を向上させることができる。

【0045】すなわち、セリア等の希土類酸化物は、アルミナの耐熱性を向上させるだけではなく、触媒担体33の表面での酸素濃度を調節する役割も果たす。一般に、排気ガス組成は燃料のリッチ域とリーン域との間で絶えず変動しているため、触媒担持フィルタ10の表面の作用層気も激しく変動することになる。ところで、排気ガスがリッチ域になると作用層気中に酸素を供給するが、逆にリーン域になると作用層気中の余剰酸素を吸収する。このようにして、作用層気中の酸素濃度を調節することにより、前記セリアは、炭化水素や一酸化炭素あるいはNO<sub>x</sub>を効率よく除去できる空燃比の幅を広げる作用を担う。

【0046】アルミナ粒子33には、上述した触媒35、36及び助触媒37以外にも、チタニア粒子38が担持されている。アルミナ粒子33にチタニア粒子38を担持させる理由は、二酸化硫黄がアルミナ粒子33に付着すると、酸素過剰作用気中で金属触媒によって酸化し、三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)となる。そして、この三酸化硫黄が排気ガス中に含まれる水蒸気と反応して硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)となり、この硫酸がアルミナに付着すればアルカリ金属塩(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を形成してしまうからである。従って、アルミナ粒子33にチタニア粒子38を担持させることにより、排気ガス中に含まれる二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)がアルミナ粒子33に付着しにくくなる。それとともに、二酸化硫黄がアルミナ粒子33に付着しても、そこから二酸化硫黄を脱離させ易くすることができる。

【0047】前記触媒コート層32を構成するジルコニア粒子34には、貴金属系の触媒39が担持されている。貴金属系の触媒36としては、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)の中から選ばれる少なくとも1つがあげられる。本実施形態では、ジルコニア粒子34に担持される貴金属系の触媒39はロジウムとなっている。ロジウムをジルコニア粒子34に担持させた理由は、前記アルミナ粒子33に担持させたときよ

10

りも排気ガス中に含まれる水蒸気を水素に還元する能力が高くなるからである。

【0048】上述した活性化フィルタ10を製造する場合は、ゾルーゲル法によって、触媒担体33のセラミック繊維材24の表面にサポート材層31を形成する。つまり、硝酸アルミニウムと硝酸セリウムとの混合水溶液を、触媒担体33に含浸させる。これにより、各セラミック繊維材24の表面にサポート材層31が被覆される。そして仮焼成の後に、熱水処理工程を経ることにより、サポート材層31のクロ断面構造を、小継続が林立したような針状構造(縫合構造)を呈するアルミナ薄膜に変化させる。

【0049】続いて、アルミナ粉末及びチタニア粉末を、ジニトロジアンミン白金水溶液に混合した後、その混合物を乾燥し、更に焼成する。これにより、アルミナ粒子にチタニア及び白金が担持されたアルミナ系原料が生成される。又、ジルコニア粉末を硝酸ロジウム水溶液に混合した後、その混合物を乾燥し、更に焼成する。これにより、ジルコニア粒子にロジウムが担持されたジルコニア系原料が生成される。その後、前記アルミナ系原料とジルコニア系原料とを混合し、水を適量加えて所定濃度のスラリーとする。更に、そのスラリーをミリングして最終的に調製する。調製したスラリーに、サポート材層31が被覆された触媒担体23を含浸させ、その後触媒担体23を乾燥・焼成する。これらの工程を経て、サポート材層31の表面に触媒コート層32が固定化(担持)される。

【0050】本実施形態の特徴を以下に示す。

(1) 触媒担体23を構成するセラミック繊維材24の表面には、サポート材層31が被覆されている。そのサポート材層31の針状部分に、アルカリ金属系の触媒(リチウム)35、貴金属系の触媒(白金)36、チタニア粒子38が分散されたアルミナ粒子33が固定される。又、サポート材層31の針状部分に、貴金属系の触媒(ロジウム)39が分散されたジルコニア粒子34が固定される。従って、サポート材層31はその表面が針状部分によって凹凸を有していることから、そのサポート材層31が抵抗となり、アルミナ粒子33及びジルコニア粒子34が離脱しにくくなる。言い換えれば、サポート材層31に対するアルミナ粒子33及びジルコニア粒子34の密着力が高くなる。よって、サポート材層31の針状部分によるアンカー効果によって触媒コート層32の密着力及び耐久力を向上することができる。この結果、触媒コート層32が脱落して大気中に排出されなくなるので、環境に優しくなる。

【0051】(2) セラミック繊維材24の表面全体にはサポート材層31が均一に担持されているため、触媒コート層32を構成するアルミナ粒子33及びジルコニア粒子34を、それぞれのセラミック繊維材24に均一に付着させることができる。この結果、アルカリ金属系

(7)

特關2002-346386

11

の触媒35、貴金属系の触媒36、39、助触媒37、チタニア粒子38を、それぞれ均一に分散させることができる。

(0052) (3) 航媒コート層32を構成するアルミニウム粒子33及びシリコンニア粒子34は、高い比表面積を有していることから、航媒を担持するものとして適している。

[0053] (4) サポート材層31及び触媒コート層32は、共にアルミナである。そのため、異種の材料を組み合わせて用いた場合に比べて両者の親和性が高くなり、サポート材層31に対し触媒コート層32をいっそく強力に密着することができる。従って、触媒担持フィルタ10の洗浄によって、触媒コート層32が剥離するのを防止することができる。

[0054] (5) 熊媒コート層32を構成するアルミニウム粒子33には、希土類金属系の助触媒37が担持されているため、触媒35、39を單独で用いた場合に比べ、排気ガス中の酸素濃度調節作用により排気ガス中の酸素の供給を活発にすることができる。従って、活性化フィルタ18に捕集されたディーゼルパティキュレートを高効率で燃焼除去することが可能になる。

[0055] (6) セラミック繊維材24の表面にはサポート材層31が薄く担持されている。従って、排気がス中に含まれる酸化硫黄( $SO_2$ )が酸化され、それが水蒸気と反応して硫酸( $H_2SO_4$ )となっても、その硫酸が脱し易くなる。従って、活性フィルタ18の耐久性が向上する。

[0056] なお、本発明の実施形態は以下のように変更してもよい。

- 前記実施形態では、浄化フィルタ18をディーゼル＊30

\* エンジン!! から排出される排気ガスを浄化することに  
用いた。これ以外にも、ガソリン又はアルコール系燃料  
で駆動するエンジンから排出される排気ガスを浄化する  
浄化フィルタ18に使用してもよい。

【10057】次に、特許請求の範囲に記載された技術的思想のほかに、前述した実施形態によって把握される技術的思想を以下に示す。

(1) 内燃機関の排気流路上に設けられたケーシング内に、請求項1～7のいずれかに記載の排気ガス浄化用船媒粗持フィルタを収容し、そのフィルタによって内燃機関から排出される排気ガス中に含まれるバティキュレートを捕集することを特徴とする排気ガス浄化装置。

[0058]

【発明の効果】本発明によれば、セラミック繊維管の表面に触媒コート層を強力にかつ分散して固定することができる。

## 〔四面の簡単な説明〕

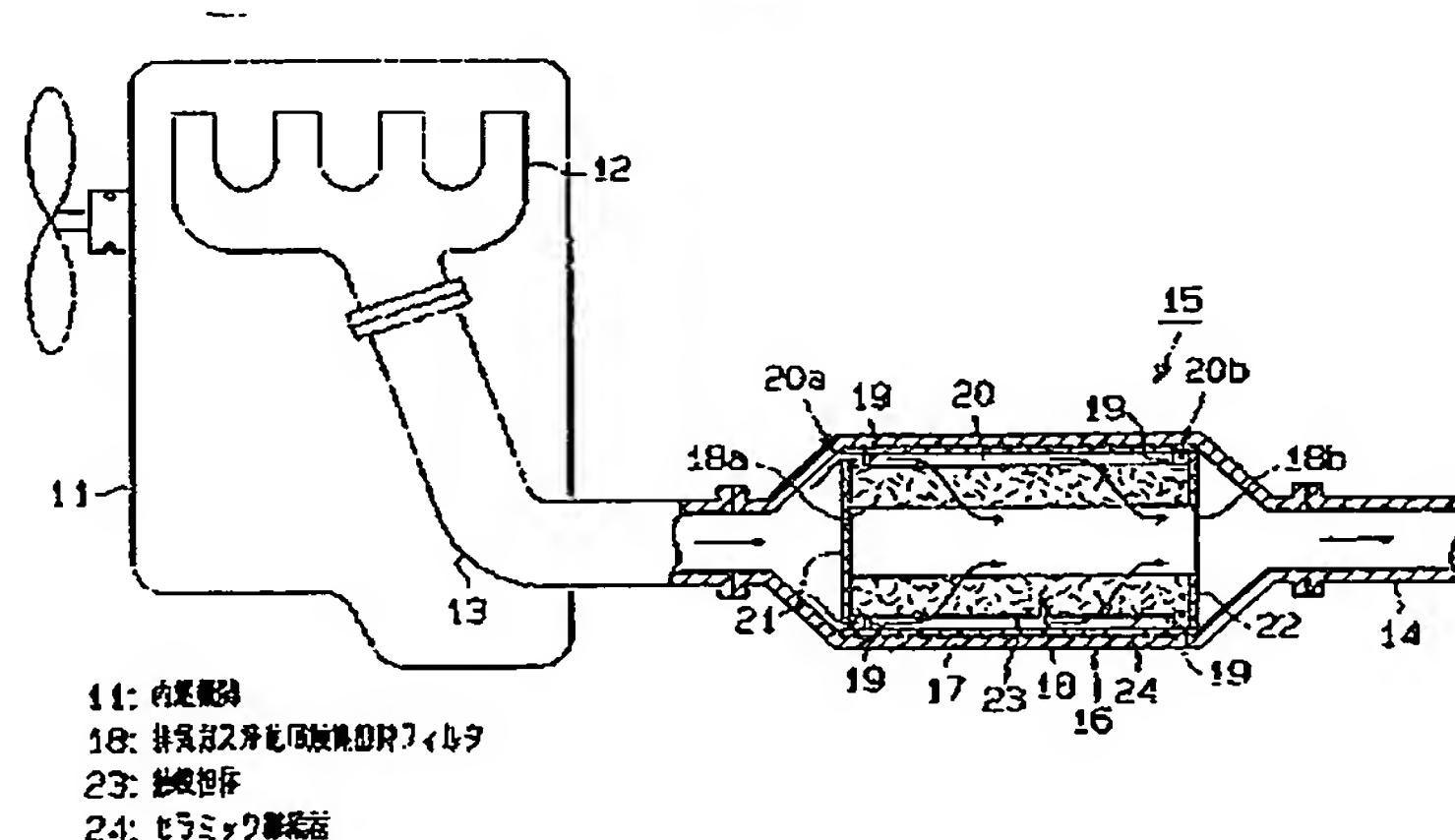
【図1】炭媒担持フィルタを排気ガス浄化装置に装着した概念図。

【図2】船体構成部を構成するセラミック繊維材等を拡大して示す説明図。

### [符号の説明]

11…ディーゼルエンジン(内燃機関)、18…排気ガス浄化用触媒担持フィルタ、23…触媒担体、24…セラミック繊維管、31…サポート材層、32…触媒コート層、33…アルミナ粒子(セラミック酸化物の粒子)、34…ジルコニア粒子(セラミック酸化物の粒子)、35…アルカリ金属系の触媒、36…貴金属系の触媒、37…希土類金属系の助触媒、39…貴金属系の触媒。

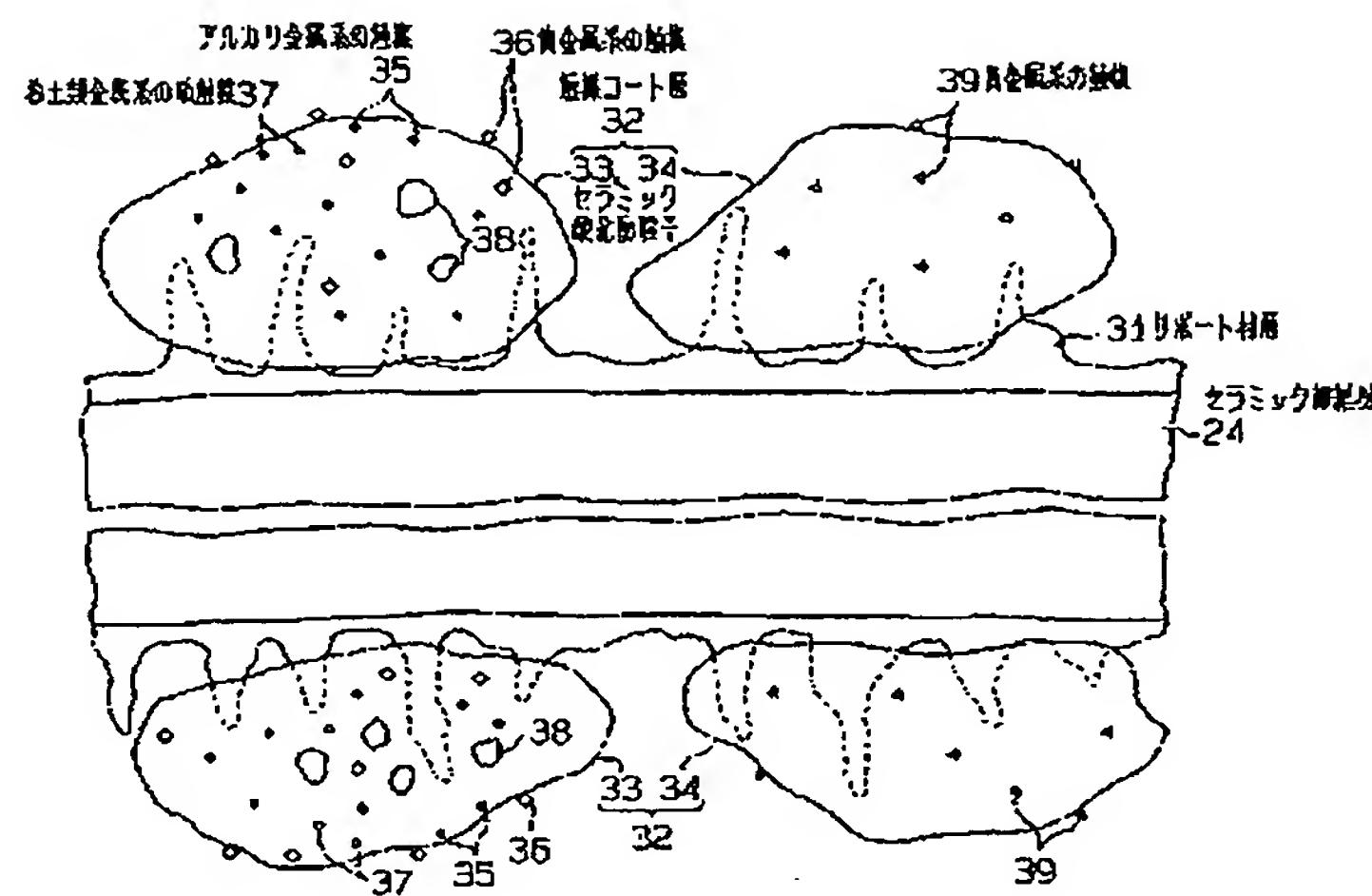
[ 1 ]



(3)

特開2002-346386

[図2]



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F.I	マークコード(参考)
B 01 J 37/02	301	F 01 N 3/02	301 E
F 01 N 3/02	301 321	B 01 D 53/36	321 A 104 A

(9)

特開2002-346386

F ターム(参考) 3G09G AA02 BA01  
4D019 AA01 BA05 BB03 BC07 CA03  
CB04  
4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB05  
BA01X BA02X BA03X BA06X  
BA07X BA08X BA10X BA14X  
BA15X BA18X BA19X BA3GX  
BA31X BA32X BA33X BA34X  
BA35X BA41X BA42X BA44X  
BA45X BA46X BB05 BB08  
BB16 BC01 CA01 CC04 CC41  
4G059 AA03 BA01A BA01B BA02A  
BA04A BA04B BA05A BA05B  
BA13A BA20A BB02A BB04A  
BB11A BB14A BB15A BC01A  
BC01B BC02A BC03A BC04A  
BC08A BC08B BC09A BC10A  
BC13A BC31A BC32A BC33A  
BC38A BC38B BC42A BC43A  
BC51A BC69A BC71A BC71B  
BC72A BC72B BC75A BC75B  
CA02 CA03 CA09 CA18 EA09  
EA10 EC23X EC28